Synthetische Darstellung der Leucinsäure.
Versuche zur Gewinnung eines Hexoxybenzols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. Adolf Strecker,
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt

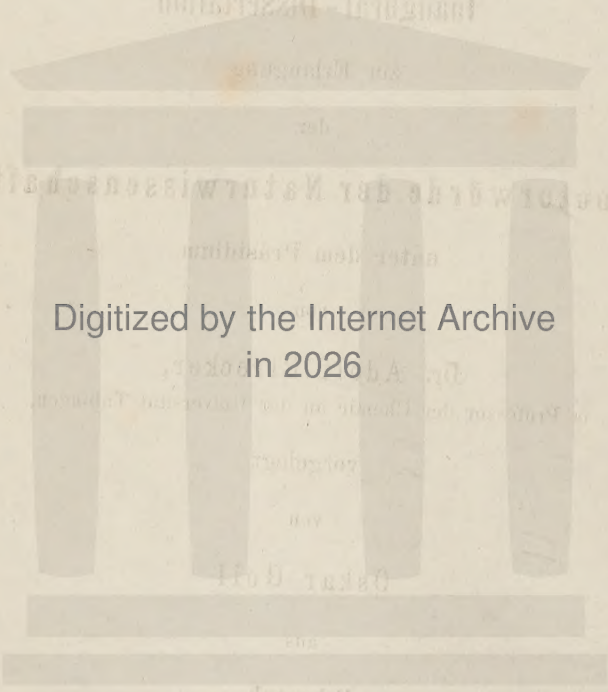
von

Oskar Goll

aus

Biberach.

Biberach, 1868.
Schnellpressendruck von Dorn und Heberle.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0082

I.

Synthetische Darstellung der Leucinsäure.

Der Aldehyd vereinigt sich mit ausserordentlich vielen Körpern, z. B. mit Ammoniak und den Ammoniakbasen, mit zweifach-schwefligsauren Alkalien, mit den Anhydriden der Säuren, mit den Chloriden der Säureradicale u. s. w., und zwar enthalten diese Körper die Bestandtheile beider Verbindungen ohne Austritt eines Theils: sind also sogenannte Additionsproducte.

Kürzlich haben Maxwell Simpson und A. Gautier die Zahl dieser Körper noch um einen vermehrt, indem sie die Verbindung von Aldehyd mit Blausäure darstellten.*) Sie mischten zu diesem Zweck gut getrockneten Aldehyd und wasserfreie Blausäure im Verhältniss ihrer Molekulargewichte und liessen beide 10 — 12 Tage lang bei einer Temperatur von 20° — 30° mit einander in Berührung. Auf diese Weise erhielten sie ohne Aenderung der Farbe oder Durchsichtigkeit eine Flüssigkeit, welche bei 160° zu sieden begann und zwischen 174° und 185° vollständig überging; der constante Siedepunkt lag zwischen 182° und 184°. Bei wiederholter Destillation der rectificirten Flüssigkeit fand aber jezt zwischen 40° und 60° eine Zersezung statt und das Destillat enthielt zum grösseren Theil

*) Zeitschrift f. Chemie. 1867. S. 660 ff.

Aldehyd und Blausäure in chemisch unverbundenem Zustande. Bei längerem Stehenlassen fand die Vereinigung beider Substanzen wieder statt. Die Analyse der bei 182° siedenden Flüssigkeit hatte die Formel ergeben

$$C N H \,.\, C_2 H_4 O.^*)$$

Diese Verbindung des Aldehyds, welche man, mit den Eingangs erwähnten, gewöhnlich als sogenanntes Additionsproduct betrachtet, lässt sich auch noch in einer anderen Weise auffassen. Indem nämlich der Theil des Aldehyds

$$H - C = O \text{ in } C - O - H$$

übergeht, werden zwei Affinitäten des Kohlenstoffs frei, welche zur Bindung eines weiteren Moleküls verwendet werden können. So ist der Aldehyd-Ammoniak nicht

$$C H_3 - H C O + N H_3,$$

sondern

$$\begin{array}{c} N H_2 \\ | \\ H C (O H) \\ | \\ C H_3 \end{array}$$

und ähnlich verhält es sich mit dem Cyanwasserstoffaldehyd:

$$H - C \equiv N \text{ und } C H_3 - C O H$$

geben

$$\begin{array}{c} C \equiv N \\ | \\ H C (O H) \\ | \\ C H_3. \end{array}$$

Die Entdeckung des Cyanwasserstoffaldehyds brachte mich auf den Gedanken, die Darstellung seines Homologs

---

*) C = 12 H = 1 O = 16 N = 14.

zu versuchen, nämlich einer directen Verbindung von Blausäure mit Valeral.

Zu diesem Zwecke wurde auf dem gewöhnlichen Weg reines Valeral dargestellt: Destilliren von 11 Theil Amylalkohol mit 12⅓ Theil chromsaurem Kali, 16⅓ Theil concentrirter Schwefelsäure und der gleichen Menge Wasser; neutralisiren des Destillats mit Kalilauge; schütteln der oberen öligen Schicht mit concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Kali; auspressen der krystallinisch erstarrten Masse und längeres Liegenlassen an der Luft; endlich destilliren mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali. Die Blausäure wurde möglichst stark dargestellt.

Ich mischte nun etwa gleiche Volumina beider Substanzen in einem Kölbchen mit einander, verschloss dasselbe und überliess, nach jeweilig wiederholtem Umschütteln, die Masse sich selbst. Bei dem Mischen hatten sich, wie natürlich, zwei Schichten gebildet, die obere aus dem leichteren Valeral, die untere aus der schwereren (wasserhaltigen) Blausäure bestehend. Nach etwa 14tägigem Schütteln und Stehenlassen hatte die untere Schicht erheblich abgenommen; anfangs hatten auch auf der Scheidefläche der beiden Schichten sehr kleine gelbe Oeltropfen sich abgesezt, welche aber im Lauf der Zeit wieder verschwanden. Um beide Schichten von einander zu trennen und dabei von der starken Blausäure weniger belästigt zu werden, sezte ich Wasser zu: es fand eine starke Emulsion statt und nach längerer Zeit wieder Trennung in zwei Schichten, wovon die obere eine intensiv gelbe Farbe zeigte. Mit Hilfe des Scheidetrichters wurden beide von einander getrennt; die untere wässrige Schicht zeigte den Geruch der reinen Blausäure und enthielt zweifelsohne

auch keinen anderen Körper gelöst; die obere ölige Schicht dagegen zeigte ebensowohl den Geruch nach Valeral wie den nach Blausäure: in ihr musste also die Verbindung beider enthalten sein.

Zum Behuf der Entwässerung wurde die Oelschichte in einem Kölbchen mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und einige Tage damit, unter wiederholtem Umschütteln, in Berührung gelassen.

Bei der, in einer kleinen mit Thermometer versehenen Retorte, vorgenommenen Rectification der Flüssigkeit (Kühlung mit Eis) begann das Sieden bei 35°. Der Siedepunkt stieg sehr rasch bis 110°; das Destillat bestand aus zwei Schichten, von denen die untere, wie eine genauere Untersuchung ergab, nur aus Blausäure bestand; die obere Schichte wurde für sich aufgehoben. Zwischen 130° und 142°, wo der Siedepunkt längere Zeit constant blieb, ging eine scheinbar homogene, stickstoffhaltige Flüssigkeit über. Noch zwei weitere Portionen zwischen 150° und 160° und zwischen 160° und 175° wurden für sich aufgefangen; beide zeigten sich aber beinahe stickstofffrei. Von 175° an stieg der Siedepunkt sehr rasch und bei 190° hinterblieb in der Retorte eine dunkle, beim Erkalten zähwerdende, vollkommen stickstofffreie Flüssigkeit, vielleicht ein polymeres Valeral.

Von der zwischen 30° und 110° übergegangenen Oelschicht nun wurde eine Verbrennung gemacht:

0,3030 Grm. Substanz gaben

0,7685 Grm. CO_2
0,2950 „ H_2O,

daraus berechnen sich

69,16 % C
10,82 % H.

Der Stickstoff wurde in Gestalt von Platinsalmiak bestimmt; ich erhielt folgendes Resultat:

0,1770 Grm. Substanz gaben

0,1275 Grm. $N H_4 Cl . Pt + Cl_2$,

folglich

4,53 % N.

Die Analyse der zwischen 130° und 142° übergegangenen Flüssigkeit lieferte folgendes Ergebniss:

69,92 % C

11,22 % H

3,06 % N.

Die der Formel des Cyanwasserstoffaldehyds entsprechende Formel der von mir gesuchten Verbindung

$C N H . C_5 H_{10} O$

verlangt aber andere Zahlen:

Zusammenstellung

	berechnet	gefunden	
		I	II
C	63,72	69,16	69,92
H	9,73	10,82	11,22
N	12,39	4,53	3,06.

Ein anderer Versuch, bei welchem Blausäure und Valeral 6 Wochen lang mit einander in Berührung waren, lieferte ein ganz ähnliches Ergebniss.

Als Resultat meiner Untersuchungen kann ich somit feststellen, dass durch längere Berührung mit einander Blausäure und Valeral sich verbinden, dass aber dieses Cianwasserstoff-Valeral beim Erhizen sich allmälig wieder zersezt und dass diese Zersezung bei 170° — 180° vollendet ist.

Von dem soeben beschriebenen Versuche war nur noch ein kleiner Schritt dazu, die Leucinsäure, analog der

Milchsäure, darzustellen durch Behandlung von Valeral mit Blausäure, Wasser und Salzsäure. Wie erwähnt, wurde auf entsprechende Art zuerst die Milchsäure, und zwar die Gährungsmilchsäure, dargestellt durch Einwirken von Blausäure und Salzsäure auf Essigsäurealdehyd; der ganze Verlauf der Reaction berechtigte zu der Annahme, dass alle übrigen Glieder der Milchsäurereihe auf analoge Weise dargestellt werden können und in verschiedenen Lehrbüchern ist diese Darstellungsmethode auch als ein für die gesättigten, zweiatomig einbasischen Säuren allgemeine angeführt. Die allgemeine Bildungsformel muss folgende sein:

$$CNH + \left\{ \begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ CHO \end{matrix} \right. + 2H_2O + HCl$$

$$= CH \left\{ \begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ COOH \\ OH. \end{matrix} \right. + NH_4Cl$$

Für die Leucinsäure war diese Art der Darstellung noch nicht erprobt worden; speciell für diese müsste die Bildungsformel sein:

$$\left\{ \begin{matrix} CHO \\ C_4H_9 \end{matrix} \right. + CNH + 2H_2O + HCl$$

$$= CH \left\{ \begin{matrix} C_4H_9 \\ COOH \\ OH. \end{matrix} \right. + NH_4Cl$$

Zur Ausführung des Versuches wurden gleiche Volumina Valeral, starker Blausäure und concentrirter Salzsäure in einem Kolben wiederholt mit einander geschüttelt und einige Tage stehen gelassen. Die beiden Schichten, die obere Valeral, die untere eine wässrige Lösung von Blausäure und der erwarteten Leucinsäure, wurden im Scheidetrichter von einander getrennt. Nach tüchtigem

Schütteln der unteren Schichte mit Aether, wobei eine Masse von Salmiak sich abschied, überliess ich die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung dem Verdampfen an der Luft: es hinterblieb eine gelbliche ölartige Masse, welche auch nach längerer Zeit noch nicht krystallisirte. Als ich aber einige Tropfen Wasser zusezte, war nach wenigen Stunden die Säure in hübschen, farblosen Krystallen angeschossen.

Zur Feststellung der Identität dieser Leucinsäure mit der aus dem Leucin durch salpetrige Säure dargestellten benüzte ich ihre bekannten Reactionen. Die Säure wurde in Wasser gelöst, was jedoch ohne Anwendung von Wärme nur schwer geschieht. Die Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, beim Kochen grauen Niederschlag; Kupfervitriol erzeugte einen grünen, Silberlösung einen weissen, bald aber schwarz werdenden, Niederschlag; essigsaures Bleioxyd verursachte eine leichte Trübung. Die beiderseitigen Reactionen sind also vollständig die gleichen.

Um die Bildung der Leucinsäure zu beschleunigen, erhizte ich das Gemenge von Valeral mit Blausäure und Salzsäure längere Zeit zum Sieden in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr. Es fand aber gerade das Gegentheil statt, indem hiebei entweder keine oder jedenfalls nur sehr wenig Leucinsäure entstand.

Die Darstellung der Leucinsäure aus Valeral, Blausäure und Salzsäure muss desshalb mit Vermeidung einer zu hohen Temperatur geschehen.

II.

Versuche zur Gewinnung eines Hexoxybenzols.

Als Ausgangspunkt hierzu wählte ich das Oxybenzol (Phenol), welches zunächst in Tetrachlorchinon übergeführt wurde.

Ich bewerkstelligte diess nach der von Gräbe*) angegebenen Methode, nämlich durch allmäliges Eintragen einer Mischung von Phenol und chlorsaurem Kali in mässig erwärmte Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war. Unter starker Entwicklung von Chlor und unterchloriger Säure bildete sich eine reichliche rothe Krystallmasse.

Durch wiederholtes Kochen mit Wasser, wobei die Masse jedesmal unter dem Wasser schmolz, wurde zunächst Chlorkalium entfernt. Zur Trennung des Trichlorchinons von dem Tetrachlorchinon, welche mit einander jene rothe Krystallmasse ausmachen, empfiehlt Gräbe, das Gemenge beider durch Behandlung mit Wasser und schwefliger Säure in ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon überzuführen

$$C_6 Cl_4 O_2 + H_2 O + S O_2 = C_6 H_2 Cl_4 O_2 + S O_3$$

und

$$C_6 Cl_3 H O_2 + H_2 O + S O_2 = C_6 H_2 Cl_3 H O_2 + S O_3.$$

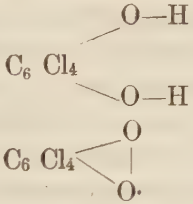
---

*) Kekulé Band III. S. 112.

Durch tüchtiges Auskochen mit Wasser, in welchem das Trichlorhydrochinon sich löst, soll dieses entfernt werden und das zurückbleibende Tetrachlorhydrochinon durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure wieder in Tetrachlorchinon übergeführt werden

$$C_6 H_2 Cl_4 O_2 + O = C_6 Cl_4 O_2 + H_2 O.$$

Die Structurformeln für das Tetrachlorhydrochinon, beziehungsweise das Tetrachlorchinon sind folgende:



Diese Formeln erklären den Prozess der Reduction und Oxydation vollständig.

Der Umstand nun, dass in der Kälte das unreine Chloranil eine compacte Masse bildet und von der schwefligen Säure also nur wenig angegriffen wird, dass aber in der Wärme, wo die Masse unter Wasser geschmolzen ist, das Wasser nur eine äusserst geringe Absorptionsfähigkeit gegen schweflige Säure besizt, macht die Trennung auf diesem Wege zu einer höchst langwierigen und unangenehmen Operation. Es wäre eine oftmalige Wiederholung derselben nothwendig. Viel einfacher bewerkstelligte ich die Trennung, indem ich zunächst einmal mit schwefliger Säure behandelte und auskochte. Den ungelösten Rückstand oxydirte ich mit kalter rauchender Salpetersäure, wobei eine heftige Entwicklung von Untersalpetersäure eintrat. Zu der intensiv rothen breiartigen Substanz goss ich kalten Weingeist: sofort schieden sich sehr schön gelbe, glänzende Krystallschuppen ab, während

der Weingeist eine dunkle Färbung annahm; auf dem Filter wurde dann so lange mit kaltem Weingeist ausgewaschen, als das Filtrat noch eine Färbung zeigte. Die verbrauchte Menge von Weingeist war eine keineswegs bedeutende.

Um mich von der Reinheit meines Chloranils zu überzeugen, führte ich eine Chlorbestimmung nach der Methode von Carius aus:

0,4985 Grm. Substanz gaben

1,1770 Grm. Ag Cl,

entsprechend

58,3 % Cl.

Die Formel $C_6 Cl_4 O_2$ verlangt 57,7 % Cl. Der Ueberschuss des gefundenen Chlors über das berechnete rührt ohne Zweifel her von einem geringen Gehalt der zur Analyse verwendeten Salpetersäure an Salzsäure.

Hesse hatte zuerst durch Kochen von Chloranil mit concentrirter wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Kali neben einander die Kalisalze zweier neuen Sulfosäuren dargestellt.*) Nach seiner Ansicht fand die Bildung statt unter Austritt von Kohlensäure und er glaubte Säuren mit einem Gehalt von fünf Atomen Kohlenstoff erhalten zu haben. Im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Professor Strecker von Greiff ausgeführte Versuche stellten fest, dass ein Austritt von Kohlensäure nicht stattfindet. Greiff untersuchte die beiden Salze näher und ermittelte ihre wahren Formeln.**)

Die wässrige Lösung des sauren schwefligsauren Kalis äussert nun beim Kochen mit Chloranil eine Wirkung

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 324 und 313.

**) Zeitschrift f. Chemie. 1863. S. 340 ff.

zunächst dahin, dass die eine Hälfte der schwefligen Säure das Tetrachlorchinon reducirt zu Tetrachlorhydrochinon; gleichzeitig bildet sich neutrales schwefligsaures Kali. Je nach dem Grade der Concentration wirkt dieses nun mehr oder weniger energisch auf das Tetrachlorhydrochinon ein; es entzieht demselben entweder 2, oder alle 4 Atome Cl und substituirt an deren Stelle je einen Rest KSO_3. Es entsteht auf diese Weise in ganz verdünnter Lösung bichlorhydrochinonbisulfosaures, in ganz concentrirter namentlich hydrochinontetrasulfosaures Kali und in Lösung mittlerer Concentration entstehen beide Salze neben einander. Aber auch in den extremen Fällen lässt sich die Bildung einer geringen Menge des anderen Salzes nicht vermeiden. Die Zersezungsformeln sind

$$C_6H_2Cl_4O_2 \quad K_4(KSO_3)_4$$

$$C_6H_2(KSO_3)_4O_2 + 4\,KCl$$

hydrochinontetrasulfosaures Kali

und

$$C_6H_2Cl_2Cl_2O_2 \quad K_2(KSO_3)_2$$

$$C_6H_2Cl_2(KSO_3)_2O_2 + 2\,KCl$$

bichlorhydrochinonbisulfosaures Kali.

Zu dem eben beschriebenen Prozesse wandte ich eine Lösung von mittlerer Stärke an. Auch bei dem anhaltendsten Kochen aber hinterblieb ein nicht unbeträchtlicher Rückstand, über welchen weder Hesse noch Greiff eine Mittheilung machen. Durch Filtriren erhielt ich denselben als eine dunkelgelbe zusammengeballte Substanz, welche beim Erhizen mit Wasser das heftigste Stossen verursachte. Beim Stehen an der Luft hatte nach einigen

Stunden die Substanz eine röthliche Farbe angenommen; sie löste sich jezt in Wasser theilweise mit intensiv rother Farbe; in Säuren und in Ammoniak war sie durchaus unlöslich. Kali und Natron lösten den Körper sehr leicht; durch Säuren wurden wieder gelbe Flocken gefällt; in Weingeist und Aether löste er sich ausserordentlich leicht. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers behalte ich mir vor.

Aus dem Filtrat schieden beim Erkalten zunächst weisse körnige Krystalle von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali, dann gelbe von hydrochinontetrasulfosaurem (thiochronsaurem) Kali sich ab. Eine Trennung beider Substanzen war für den von mir erstrebten Zweck unnöthig, weshalb sie unterblieb.

Das eine Salz nämlich, so gut wie das andere, verwandelt beim Kochen mit Kalilauge sich in euthiochronsaures Kali. *) Die Umwandlung geschieht nach den Formeln:

$$\frac{C_6 H_2 Cl_2 (K S O_3)_2 O_2}{K_2 (O K)_2}$$

$$C_6 H_2 (O K)_2 (K S O_3)_2 O_2 + 2 K Cl$$
$$= C_6 (O H)_2 (O K)_2 (K S O_3)_2$$

und

$$\frac{C_6 H_2 (K S O_3)_2 (K S O_3)_2 O_2}{K_2 (O K)_2}$$

$$C_6 H_2 (O K)_2 (K S O_3)_2 O_2 + 2 K_2 S O_3$$
$$= C_6 (O H)_2 (O K)_2 (K O S_3)_2$$

*) Hesse Ann. Chem. Pharm. CXIV. 318. — Greiff Zeitschrift f. Chemie. 1863. S. 346.

Die Formel der Euthiochronsäure selbst ist demnach

$$C_6 (OH)_4 (HSO_3)_2;$$

sie kann betrachtet werden als ein Benzol, in welchem vier Atome Wasserstoff durch vier Wasserreste OH und die anderen 2 Atome Wasserstoff durch zwei Schwefligsäurereste SO_3H vertreten sind. Daher der wissenschaftliche Name „Tetroxylbenzolbisulfosäure“ und die rationelle Formel

$$C_6 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ SO_3H \\ SO_3H. \end{cases}$$

Man könnte nun erwarten, dass bei weiterer, noch stärkerer Einwirkung von Kali, etwa durch Schmelzen mit festem Aetzkali, aus dem euthiochronsauren Kali auch die zwei noch übrigen Schwefligsäurereste KSO_3 entfernt und durch zwei OK ersezt würden

$$\begin{array}{l} C_6 (OK)_2 (KSO_3)_2 (OH)_2 \\ \qquad\qquad K_2 (OK)_2 \\ \hline C_6 (OK)_2 (OK)_2 (OH)_2 \quad + \quad 2\,K_2SO_3 \end{array}$$

$$= C_6 (OK)_4 (OH)_2.$$

Aus diesem Salz müsste dann durch Neutralisiren mit Säuren K durch H ersezt und ein Körper erhalten werden von der Formel

$$C_6 (OH)_6,$$

ein Benzol, in welchem sämmtliche Kohlenstoffaffinitäten durch Hydroxyl gesättigt wären

$$C_6 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Hexoxylbenzol oder Hexoxybenzol, metamer mit der vor Kurzem aus der Trichlorphenomalsäure durch Kochen mit Barytwasser dargestellten Phenakonsäure

$$C_3 H_3 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH. \end{cases}$$

Zur Ausführung dieses Versuchs übergoss ich das reichlich auskrystallisirte Gemenge von bichlorhydrochinonbisulfosaurem und thiochronsaurem Kali mit starker Kalilauge: dabei trat unter intensiver Röthung die Umwandlung der Masse in euthiochronsaures Kali ein. In einer Silberschale wurde sodann, unter Zusaz von viel festem Kalihydrat die Masse eingedampft und geschmolzen. Ein grosser Ueberschuss von Kali ist dabei nöthig, um das Anbrennen der organischen Substanz zu verhüten. Die geschmolzene Masse, welche eine intensiv schwarze Farbe angenommen hatte, wurde in heissem Wasser gelöst und durch Filtriren von einem schwarzen Bodensaze befreit. Die dunkelbraune Lösung wurde mit Schwefelsäure von mittlerer Stärke neutralisirt; dabei fand eine äusserst heftige Entwicklung von schwefliger Säure statt: Beweis dafür, dass die beabsichtigte Entziehung des Schwefligsäurerestes durch das schmelzende Kali wirklich eingetreten war. Von dem aus der concentrirten Lösung gleichzeitig abgeschiedenen schwefelsauren Kali wurde abfiltrirt und

die Lösung im Scheidetrichter einige Wochen lang immer mit neuen Portionen von Aether geschüttelt. Die schwach gelblich gefärbte Aetherschicht wurde durch Destilliren im Wasserbad von dem überschüssigen Aether befreit; nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt ich eine nicht unbedeutende Menge hübscher monoklinometrischer Krystalle. Nicht nur diese, sondern auch das zum Zweck der Analyse dargestellte Ammoniaksalz, zeigten aber in ihrem Aeusseren eine verdächtige Aehnlichkeit mit der Oxalsäure, beziehungsweise dem oxalsauren Ammoniak.

Durch weitere Reactionen wurde diese Vermuthung bestätigt. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser und mit Chlorcalcium erfolgte sofort ein weisser Niederschlag, löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. Der Niederschlag, auf dem Platinblech geglüht, schwärzte sich nicht und brauste nach dem Glühen beim Uebergiessen mit Salzsäure auf. Chlorbarium erzeugte erst beim Kochen einen hübschen, krystallinischen Niederschlag; dieser wurde benüzt zu einer Barytbestimmung:

0,4145 Grm. der bei 160° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen im Platintiegel

0,3620 Grm. $BaO \cdot CO_2$,

entsprechend

60,7 % Ba.

Die Formel des wasserfreien neutralen oxalsauren Baryts verlangt 60,9 % Ba; die Identität der von mir erhaltenen Krystalle mit Oxalsäure ist somit constatirt.

In der Mutterlauge blieb ein in Wasser leicht löslicher Körper, den ich vergebens in Krystallen zu gewinnen suchte. Er färbte sich sehr leicht braun an der Luft und es war mir unmöglich, ihn in einer zur Analyse

geeigneten Form zu erhalten. Vielleicht ist es die gesuchte Substanz, doch muss ich mir die weitere Untersuchung derselben vorbehalten, da meine gegenwärtigen Verhältnisse die dazu nöthige Zeit unbedingt versagen.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Strecker in Tübingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für den während meiner Arbeiten mir in so reichem Maasse zu Theil gewordenen Rath meinen innigen Dank auszusprechen.